

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019009

International filing date: 20 December 2004 (20.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-424950
Filing date: 22 December 2003 (22.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

27.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP2004/019009

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 2 月 2 2 日

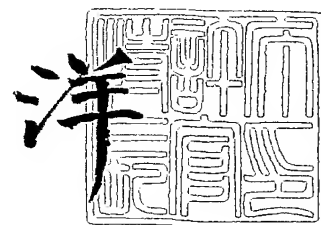
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 4 2 4 9 5 0
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 2 4 9 5 0]

出 願 人
Applicant(s): 日 本 化 薬 株 式 会 社

2 0 0 4 年 1 1 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 0 6 3 8 8

【書類名】 特許願
【整理番号】 NKS2649
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C03F 7/027
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都北区志茂 3 - 2 6 - 8
 【氏名】 網島 千草
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都北区志茂 3 - 3 3 - 5 プラザ赤羽 1 0 1 号
 【氏名】 田中 竜太郎
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都北区志茂 4 - 3 1 - 1 1
 【氏名】 亀谷 英照
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都板橋区赤塚 3 - 3 1 - 9
 【氏名】 小柳 敬夫
【特許出願人】
 【識別番号】 000004086
 【氏名又は名称】 日本化薬株式会社
 【代表者】 島田 紘一郎
 【電話番号】 03-3237-5234
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 010319
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂 (a) と分子中に 2 個のアミノ基を有する化合物 (b) とを反応させて得られる不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A)。

【請求項 2】

末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂 (a) が、不飽和基含有ポリオール化合物 (c) と 4 塩基酸 2 無水物 (d) を反応させて得られる化合物である請求項 1 に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A)。

【請求項 3】

不飽和基含有ポリオール化合物 (c) が、分子中に少なくとも 2 個のグリシジル基を有する化合物 (e) と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (f) を反応させて得られる化合物である請求項 2 に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A)。

【請求項 4】

分子中に少なくとも 2 個のグリシジル基を有する化合物 (e) が、フェニルジグリシジルエーテル化合物、ビスフェノール型ジエポキシ化合物、水素化ビスフェノール型ジエポキシ化合物、ハロゲン化ビスフェノール型ジエポキシ化合物、脂環式ジエポキシ化合物、脂肪族ジグリシジルエーテル化合物、ポリサルファイド型ジグリシジルエーテル化合物及びビスフェノール型ジエポキシ化合物の群の中から選択された化合物である請求項 3 に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A)。

【請求項 5】

分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (f) が、(メタ) アクリル酸又は桂皮酸である請求項 3 又は請求項 4 に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A)。

【請求項 6】

4 塩基酸 2 無水物 (d) が、無水ピロメリット酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、グリセリンビス(アンヒドロトリメリテート)モノアセテート、1, 2, 3, 4, -ブタンテトラカルボン酸 2 無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸 2 無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸 2 無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸 2 無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸 2 無水物、2, 2-ビス(3, 4-アンヒドロジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 4-アンヒドロジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチルシクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、及び 3a, 4, 5, 9b-テトラヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオンから成る群から選ばれる 4 塩基酸 2 無水物である請求項 2 乃至請求項 5 に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A)。

【請求項 7】

分子中に 2 個のアミノ基を有する化合物 (b) が、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン及び 3, 4'-ジアミノベンゾフェノンから成る群から選ばれる化合物である請求項 1 乃至請求項 6 に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A)。

【請求項 8】

不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A) のエチレン性不飽和基当量が、300~2,000 g/当量である請求項 1 乃至請求項 5 の何れか 1 項に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A)。

【請求項 9】

不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A) のカルボキシル基当量が、200~1,500 g/当量である請求項 1 乃至請求項 7 の何れか 1 項に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A)。

A)。

【請求項 10】

分子中に少なくとも 2 個のグリシジル基を有する化合物 (e) と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (f) との反応生成物である不飽和基含有ポリオール化合物 (c) と 4 塩基酸 2 無水物 (d) を反応させ、得られた末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂 (a) に、分子中に 2 個のアミノ基を有する化合物 (b) を反応させることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 9 の何れか 1 項に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A) の製造法。

【請求項 11】

分子中に少なくとも 2 個のグリシジル基を有する化合物 (e) がビスフェノール型ジエポキシ化合物又はビフェノール型ジエポキシ化合物であり、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (f) がアクリル酸であり、4 塩基酸 2 無水物 (d) が無水ピロメリット酸又は 3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸 2 無水物であり、分子中に 2 個のアミノ基を有する化合物 (b) が 3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルである請求項 10 に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A) の製造法。

【請求項 12】

請求項 1 乃至請求項 11 の何れか 1 項に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A)、架橋剤 (B) 及び光重合開始剤 (C) を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項 13】

請求項 1 乃至請求項 11 の何れか 1 項に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A)、架橋剤 (B)、光重合開始剤 (C) 及び硬化成分 (D) を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項 14】

請求項 12 又は請求項 13 に記載の感光性樹脂組成物の硬化物。

【請求項 15】

請求項 14 に記載の硬化物の層を有する基材。

【請求項 16】

請求項 15 に記載の基材を有する物品。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 不飽和基含有ポリアミド酸樹脂及びそれを用いた感光性樹脂組成物並びにその硬化物

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルカリ水溶液にて現像可能な不飽和基含有ポリアミド酸樹脂を用いた感光性樹脂組成物及びその硬化物に関する。更に詳しくは、フレキシブルプリント配線板用ソルダーマスク、多層プリント配線板用層間絶縁膜、感光性光導波路等として有用な、現像性、フレキシブル性、密着性、半田耐熱性、耐薬品性、耐メッキ性等に優れた硬化物を与える感光性樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、一部の民生用プリント配線板並びにほとんどの産業用プリント配線板のソルダーマスクには、高精度、高密度の観点から、フォトリソグラフ法を利用して露光した後、現像処理をすることによって画像形成し、さらに熱及び／又は光照射で仕上げ硬化する光硬化型樹脂組成物が使用されている。また環境問題への配慮から、現像液として希アルカリ水溶液を用いるアルカリ現像タイプの液状ソルダーマスクが主流になっている。このようなアルカリ現像タイプのソルダーマスクとしては、例えば、ノボラック型エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸との反応生成物に酸無水物を付加した感光性樹脂、光重合開始剤、架橋剤、及びエポキシ樹脂からなるソルダーマスク組成物が特許文献1に開示されている。

【0003】

又、ボールグリッドアレイ（以下BGAという）基板やフレキシブル基板に適用するソルダーマスクには柔軟性が要求されている。この材料として、柔軟な構造を有する多官能ビスフェノール系エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸の反応物に多塩基酸無水物を反応させて得られる化合物を使用した組成物が特許文献2に提案されている。

特許文献3及び特許文献4には、フレキシブル性の向上のために、ジエポキシドのエポキシ基1モルに対して1分子中に平均1個のカルボキシル基と平均1個のエチレン性不飽和基を含有する数平均分子量72～1000のエチレン性不飽和カルボン酸0.8～1.2モルを反応させてなる水酸基含有不飽和樹脂、カルボキシル基含有ジオール化合物、ジイソシアネート化合物及び必要に応じてポリオール化合物を反応させてなる不飽和基含有ウレタン樹脂を含有する感光性樹脂組成物が提案されている。

【0004】

又、プリント配線板は携帯機器の小型軽量化や通信速度の向上をめざし、高精度、高密度化が求められており、それに伴いソルダーマスクへの要求も益々高度となり、従来の要求よりも、よりフレキシブル性を保ちながらハンダ耐熱性、無電解金メッキ耐性、基板密着性、耐薬品性等に優れる性能を併せ持つことが要求されており、いくつかの提案がなされている（特許文献5、特許文献6、特許文献7、特許文献8、特許文献9）。

【0005】

【特許文献1】 特開昭61-243869号公報

【特許文献2】 特許2868190号公報

【特許文献3】 特開2001-33959号公報

【特許文献4】 特開2001-33960号公報

【特許文献5】 特開2002-138140号公報

【特許文献6】 特開2002-338652号公報

【特許文献7】 特開2003-2958号公報

【特許文献8】 特開2003-43684号公報

【特許文献9】 特開2003-122001号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1に開示されたソルダーマスク組成物の硬化物は硬く、近年の携帯機器のような分野に多く使用されつつあるBGA基板やフレキシブル基板へ適用すると、表面にクラックが生じたり、基板の折り曲げに追従できないという不具合を生ずる。特許文献2の材料を用いた場合、表面の耐クラック性は改善されるものの、フレキシブル性の点でまだ不十分であり極度の折り曲げに関しては追従できない点が課題であった。特許文献3及び4の材料はフレキシブル性については良好だが、樹脂設計上、分子量を上げようとした場合、樹脂の酸価も大きくなること、また、感度を高めようとエチレン性不飽和基の含有量を上げようとした場合、樹脂の酸価が低下してしまうなど、分子量、感度、現像性のバランスをとることが困難であり、ソルダーマスク組成物の最適化に問題があった。又、特許文献5-9の組成物も未だ充分とはいえない。

本発明の目的は、今日のプリント配線板の高機能化に対応し得る微細な画像をパターンニングでき、活性エネルギー線に対する感光性に優れ、希アルカリ水溶液による現像によりパターン形成できると共に、後硬化（ポストキュア）工程で熱硬化させて得られる硬化膜が十分なフレキシブル性を有し、ハンダ耐熱性、無電解金メッキ耐性、基板密着性、耐薬品性等に優れたソルダーマスクインキに適する感光性樹脂組成物及びその硬化物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは前述の課題を解決するため、鋭意研究の結果、特定のポリアミド酸樹脂を含む組成物が前記課題を解決するものであることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、

【0008】

(1) 末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂(a)と分子中に2個のアミノ基を有する化合物(b)とを反応させて得られる不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)

(2) 末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂(a)が、不飽和基含有ポリオール化合物(c)と4塩基酸2無水物(d)を反応させて得られる化合物である(1)に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)、

(3) 不飽和基含有ポリオール化合物(c)が、分子中に少なくとも2個のグリシジル基を有する化合物(e)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(f)を反応させて得られる化合物である(2)に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)、

(4) 分子中に少なくとも2個のグリシジル基を有する化合物(e)が、フェニルジグリシジルエーテル化合物、ビスフェノール型ジエポキシ化合物、水素化ビスフェノール型ジエポキシ化合物、ハロゲン化ビスフェノール型ジエポキシ化合物、脂環式ジエポキシ化合物、脂肪族ジグリシジルエーテル化合物、ポリサルファイド型ジグリシジルエーテル化合物及びビスフェノール型ジエポキシ化合物の群の中から選択された化合物である(3)に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)、

(5) 分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(f)が、(メタ)アクリル酸又は桂皮酸である(3)又は(4)に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)、

(6) 4塩基酸2無水物(d)が、無水ピロメリット酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、グリセリンビス(アンヒドロトリメリテート)モノアセテート、1, 2, 3, 4, -ブタンテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸2無水物、2, 2-ビス(3, 4-アンヒドロジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 4-アンヒドロジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロ-3-フランニル)-3-メチルシクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、及び3a, 4, 5,

9 b-テトラヒドロ-5- (テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル) -ナフト [1, 2-c] フラン-1, 3-ジオンから成る群から選ばれる 4 塩基酸 2 無水物である (2) 乃至 (5) に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A)、

(7) 分子中に 2 個のアミノ基を有する化合物 (b) が、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン及び 3, 4'-ジアミノベンゾフェノンから成る群から選ばれる化合物である (1) 乃至 (6) に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A)、

(8) 不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A) のエチレン性不飽和基当量が、300~2,000 g/当量である (1) 乃至 (5) の何れか 1 項に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A)、

(9) 不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A) のカルボキシル基当量が、200~1,500 g/当量である (1) 乃至 (7) の何れか 1 項に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A)、

(10) 分子中に少なくとも 2 個のグリシジル基を有する化合物 (e) と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (f) との反応生成物である不飽和基含有ポリオール化合物 (c) と 4 塩基酸 2 無水物 (d) を反応させ、得られた末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂 (a) に、分子中に 2 個のアミノ基を有する化合物 (b) を反応させることを特徴とする (1) 乃至 (9) の何れか 1 項に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A) の製造法、

(11) 分子中に少なくとも 2 個のグリシジル基を有する化合物 (e) がビスフェノール型ジエポキシ化合物又はビフェノール型ジエポキシ化合物であり、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (f) がアクリル酸であり、4 塩基酸 2 無水物 (d) が無水ピロメリット酸又は 3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸 2 無水物であり、分子中に 2 個のアミノ基を有する化合物 (b) が 3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルである (10) に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A) の製造法、

(12) (1) 乃至 (11) の何れか 1 項に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A)、架橋剤 (B) 及び光重合開始剤 (C) を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物、

(13) (1) 乃至 (11) の何れか 1 項に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A)、架橋剤 (B)、光重合開始剤 (C) 及び硬化成分 (D) を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物、

(14) (12) 又は (13) に記載の感光性樹脂組成物の硬化物、

(15) (14) に記載の硬化物の層を有する基材、

(16) (15) に記載の基材を有する物品、

に関する。

【発明の効果】

【0009】

本発明の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A) は、末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂 (a) と分子中に 2 個のアミノ基を有する化合物 (b) とを反応させて得られることを特徴とする。この不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A)、架橋剤 (B) 及び光重合開始剤 (C) を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物は、紫外線により露光硬化することによる塗膜の形成において、光感度に優れ、得られた硬化物は、透明性、屈曲性、密着性、鉛筆硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性、耐金メッキ性等も十分に満足するものである。従って、該ポリアミド酸樹脂 (A) は、プリント配線板用感光性樹脂組成物及び光導波路形成用感光性樹脂組成物等用の一成分として適している。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A) は、末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂 (a) と分子中に 2 個のアミノ基を有する化合物 (b) とを反応させて

得られる。このとき用いられる末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂 (a) は、不飽和基含有ポリオール化合物 (c) と 4 塩基酸 2 無水物 (d) を末端が無水物基となるように、化合物 (d) の当量を化合物 (c) の当量で割った値が、1 を越えるように反応させて得られる化合物である。

【0011】

不飽和基含有ポリオール化合物 (c) としては、分子中に不飽和基を有していれば制限なく使用できるが、特に組成物として用いた際耐熱性をあげるために、分子中に少なくとも 2 個のグリシジル基を有する化合物 (e) と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (f) を反応させて得られる化合物であることが好ましい。これは、架橋密度が向上すると考えられるからである。

【0012】

このとき用いられる化合物 (e) としては、分子中に少なくとも 2 個のグリシジル基を有する化合物であれば制限なく用いることができる。例えば、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、カテコールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル等のフェニルジグリシジルエーテル；ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンのエポキシ樹脂等のビスフェノール型ジエポキシ化合物；水素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、水素化ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、水素化ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、水素化 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンのエポキシ樹脂等の水素化ビスフェノール型ジエポキシ化合物；臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノール F 型エポキシ樹脂等のハロゲン化ビスフェノール型ジエポキシ化合物；シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル化合物等の脂環式ジエポキシ化合物；1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル等の脂肪族ジグリシジルエーテル化合物；ポリサルファイドジグリシジルエーテル等のポリサルファイド型ジグリシジルエーテル化合物；ビキシレノール型エポキシ樹脂等のビフェノール型ジエポキシ化合物等が挙げられる。

【0013】

これら化合物 (e) の市販品としては、例えばエピコート 828、エピコート 1001、エピコート 1002、エピコート 1003、エピコート 1004 (いずれもジャパンエポキシレジン製)、エポミック R-140、エポミック R-301、エポミック R-304 (いずれも三井化学製)、DER-331、DER-332、DER-324 (いずれもダウ・ケミカル社製)、エピクロン 840、エピクロン 850 (いずれも大日本インキ製) UVR-6410 (ユニオンカーバイド社製)、YD-8125 (東都化成社製) 等のビスフェノール A 型エポキシ樹脂；UVR-6490 (ユニオンカーバイド社製)、YDF-2001、YDF-2004、YDF-8170 (いずれも東都化成社製)、エピクロン 830、エピクロン 835 (いずれも大日本インキ製) 等のビスフェノール F 型エポキシ樹脂；HBPA-DGE (丸善石油化学製)、リカレジン HBE-100 (新日本理化製) 等の水素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂；DER-513、DER-514、DER-542 (いずれもダウ・ケミカル社製) 等の臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂；セロキサイド 2021 (ダイセル製)、リカレジン DME-100 (新日本理化製)、EX-216 (ナガセ化成製) 等の脂環式ジエポキシ化合物；ED-503 (旭電化製)、リカレジン W-100 (新日本理化製)、EX-212、EX-214、EX-850 (いずれもナガセ化成製) 等の脂肪族ジグリシジルエーテル化合物；FLEP-50、FLEP-60 (いずれも東レチオコール製) 等のポリサルファイド型ジグリシジルエーテル化合物；YX4000 (ジャパンエポキシレジン製) 等のビキシレノール型エポキシ樹脂が挙げられる。

【0014】

また、不飽和基含有ポリオール化合物 (c) を得るためには、分子中にエチレン性不飽

和基を有するモノカルボン酸化合物 (f) を使用する。化合物 (f) としては、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸であれば、制限無く用いることができるが、組成物としたときの感光性を高めるため、(メタ) アクリル酸又は桂皮酸が特に好ましい。

【0015】

化合物 (e) と化合物 (f) との反応は、無溶剤又は有機溶媒中で、或いは後述する架橋剤 (B) 等の単独又は混合有機溶媒中で反応させることにより得ることができる。

【0016】

有機溶媒としては、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル等のグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、グルタル酸ジアルキル、コハク酸ジアルキル、アジピン酸ジアルキル等のエステル類； γ -ブチロラクトン等の環状エステル類；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤等が挙げられる。

【0017】

化合物 (e) と化合物 (f) との反応時には、熱重合反応を抑えるため熱重合禁止剤を加えることが好ましく、熱重合禁止剤の使用量は、反応生成物に対して 0.05~10 重量%、好ましくは 0.1~5 重量%である。使用しうる熱重合禁止剤としては、ハイドロキノン、2-メチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2,6-ジ第三ブチルー-p-クレゾール等が挙げられる。

【0018】

また、化合物 (e) と化合物 (f) との反応時には反応を促進させるために触媒を使用することが好ましく、該触媒の使用量は、反応生成物に対して 0.1~10 重量%、好ましくは 0.2~5 重量%である。その際の反応温度は 60~150℃、好ましくは 80~130℃であり、また反応時間は、3~60 時間、好ましくは 5~40 時間である。この反応で使用しうる触媒としては、例えばジメチルアミノピリジン、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムアイオダイド、トリフェニルホスフィン、トリフェニルスチピン、メチルトリフェニルスチピン、2-エチルヘキサン酸クロム、オクタン酸クロム、2-エチルヘキサン酸亜鉛、オクタン酸亜鉛、オクタン酸ジルコニウム、ジメチルスルフィド、ジフェニルスルフィド等が挙げられる。

【0019】

末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂 (a) は、不飽和基含有ポリオール化合物 (c) と 4 塩基酸 2 無水物 (d) を末端が無水物基となるように、化合物 (d) の当量を化合物 (c) の当量で割った値が、1 を越えるように反応させて得られる化合物である。このときの値が 1 以下の場合、末端が水酸基となるため、本発明の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A) が得られなくなる。このとき用いられる 4 塩基酸 2 無水物 (d) としては特に制限は無いが、具体的には、無水ピロメリット酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、グリセリンビス(アンヒドロトリメリテート)モノアセテート、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸 2 無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸 2 無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸 2 無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸 2 無水物、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸 2 無水物、2,2-ビス(3,4-アンヒドロジカルボキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,4-アンヒドロジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロ-3-フ

ラニル) - 3 - メチルシクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸無水物、3 a, 4, 5, 9 b - テトラヒドロ - 5 - (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト [1, 2 - c] フラン - 1, 3 - ジオン等が好ましい例として挙げられる。

【0020】

化合物 (c) と化合物 (d) との反応は、前述した溶媒中で反応させて得ることができる。その際の反応温度は 60 ~ 150 °C、好ましくは 80 ~ 130 °C であり、また反応時間は、3 ~ 12 時間、好ましくは 5 ~ 10 時間である。反応を促進させるため、触媒を用いることもできるが、化合物 (c) の製造の際用いた触媒がそのまま適用できるので、あらためて添加することは特に必要としない。

【0021】

本発明の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A) は、化合物 (c) と化合物 (d) とを反応させて得られた、末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂 (a) と分子中に 2 個のアミノ基を有する化合物 (b) とを反応させて得ることができる。この際用いられる、化合物 (b) としては、分子中に 2 個のアミノ基を有する化合物であれば、いずれも用いることができるが、市場から容易に入手可能な、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン又は 3, 4' - ジアミノベンゾフェノンが好ましい。

【0022】

末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂 (a) と分子中に 2 個のアミノ基を有する化合物 (b) との反応条件としては、一般的に知られているポリイミド前駆体を得るための条件をそのまま適用することができる。例えば、前述の溶媒下、末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂 (a) と分子中に 2 個のアミノ基を有する化合物 (b) を混合し、反応温度としては、-10 ~ 60 °C、好ましくは 5 ~ 50 °C の温度で行う。また、反応時間としては、3 ~ 48 時間、好ましくは 5 ~ 30 時間である。このとき、反応温度を上げすぎると、部分的にイミド化が進行し、カルボキシル基が消失するため、組成物としたときの現像性が低下するので注意が必要である。

【0023】

本発明の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A) のエチレン性不飽和基当量は、300 ~ 2,000 g / 当量であることが好ましく、350 ~ 800 / 当量であることがより好ましい。この当量が、300 g / 当量以下の場合、架橋密度が高まりすぎ、フレキシブル性を持たず、最悪の場合、硬化物とした時クラックが発生し、基材から剥離することがある、また、逆に 2,000 g / 当量以上の場合、光感度が低くなりすぎることがあるので好ましくない。

【0024】

不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A) のカルボキシル基当量は、現像性の観点から、200 ~ 1,500 g / 当量であることが好ましく、200 ~ 600 / 当量であることがより好ましい。

【0025】

本発明の感光性樹脂組成物は不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A)、架橋剤 (B) 及び光重合開始剤 (C) を含有することを特徴とする。

【0026】

本発明の感光性樹脂組成物に含有される架橋剤 (B) としては、(メタ) アクリル酸誘導体が挙げられる。その具体例としては、2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、1, 4 - ブタンジオールモノ (メタ) アクリレート、カルビトール (メタ) アクリレート、アクリロイルモルホリン、水酸基含有 (メタ) アクリレートと多カルボン酸化合物の酸無水物の反応物であるハーフエステル、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロ

パンポリエトキシトリ(メタ)アクリレート、グリセンポリプロポキシトリ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペングリコールの ϵ -カプロラクトン付加物のジ(メタ)アクリレート(例えば、日本化薬(株)製のKAYARAD HX-220、HX-620等)、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールと ϵ -カプロラクトンの反応物のポリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート、モノ又はポリグリシジル化合物と(メタ)アクリル酸の反応物であるエポキシ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。架橋剤(B)は、単独又は2種以上の混合物として使用できる。

【0027】

架橋剤(B)としての水酸基含有(メタ)アクリレートと多カルボン酸化合物の酸無水物の反応物であるハーフエステルにおける水酸基含有(メタ)アクリレートとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

多カルボン酸化合物の酸無水物としては、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等が挙げられる。

【0028】

架橋剤(B)としてのモノ又はポリグリシジル化合物と(メタ)アクリル酸の反応物であるエポキシ(メタ)アクリレートにおけるモノ又はポリグリシジル化合物としては、例えば、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジレステル、グリセリンポリグリシジルエーテル、グリセリンポリエトキシグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリエトキシポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0029】

本発明の感光性樹脂組成物に含有される光重合開始剤(C)としては、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；アセトフェノン、2,2-ジエトキシー-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-2-フェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オン等のアセトフェノン類；2-エチルアントラキノ、2-ターシャリーブチルアントラキノ、2-クロロアントラキノ、2-アミルアントラキノ等のアントラキノ類；2,4-ジエチルチオキサント、2-イソプロピルチオキサント、2-クロロチオキサント等のチオキサント類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、4,4'-ビスメチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシサイド等のホスフィンオキシサイド類等が挙げられる。

【0030】

光重合開始剤(C)は、単独又は2種以上の混合物として使用でき、さらにはトリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン等の第3級アミン、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル等の安息香酸誘導体等の促進剤等と組み合わせて使用することができる。

【0031】

本発明の感光性樹脂組成物には、任意成分として、硬化成分(D)を加えることもできる。硬化成分(D)としては、例えば、エポキシ樹脂、オキサジン化合物等が挙げられる。硬化成分(D)は、光硬化後の樹脂塗膜に残存するカルボキシル基や水酸基と加熱により反応し、さらに強固な薬品耐性を有する硬化塗膜を得ようとする場合に特に好ましく用

いられる。

【0032】

硬化成分 (D) としてのエポキシ樹脂としては、例えばフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、ビスフェノール-F型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノール-Aノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0033】

フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばエピクロンN-770 (大日本インキ化学工業 (株) 製)、D. E. N438 (ダウ・ケミカル社製)、エピコート154 (ジャパンエポキシレジン (株) 製)、RE-306 (日本化薬 (株) 製) 等が挙げられる。クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばエピクロンN-695 (大日本インキ化学工業 (株) 製)、EOCN-102S、EOCN-103S、EOCN-104S (何れも日本化薬 (株) 製)、UVR-6650 (ユニオンカーバイド社製)、ESCN-195 (住友化学工業 (株) 製) 等が挙げられる。

【0034】

トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂としては、例えばEPPN-503、EPPN-502H、EPPN-501H (何れも日本化薬 (株) 製)、TACTIX-742 (ダウ・ケミカル社製)、エピコートE1032H60 (ジャパンエポキシレジン (株) 製) 等が挙げられる。ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂としては、例えばエピクロンEXA-7200 (大日本インキ化学工業 (株) 製)、TACTIX-556 (ダウ・ケミカル社製) 等が挙げられる。

【0035】

ビスフェノール型-A型エポキシ樹脂としては、例えばエピコート828、エピコート1001 (何れもジャパンエポキシレジン (株) 製)、UVR-6410 (ユニオンカーバイド社製)、D. E. R-331 (ダウ・ケミカル社製)、YD-8125 (東都化成 (株) 製) 等が挙げられる。ビスフェノール-F型エポキシ樹脂としては、例えばUVR-6490 (ユニオンカーバイド社製)、YDF-8170 (東都化成 (株) 製) 等が挙げられる。

【0036】

ビフェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、NC-3000、NC-3000H (何れも日本化薬 (株) 製) 等のビフェノール型エポキシ樹脂；YX4000 (ジャパンエポキシレジン (株) 製) のビキシレノール型エポキシ樹脂；YL-6121 (ジャパンエポキシレジン (株) 製) 等が挙げられる。ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばエピクロンN-880 (大日本インキ化学工業 (株) 製)、エピコートE157S75、XY8000 (何れもジャパンエポキシレジン (株) 製) 等が挙げられる。

【0037】

ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂としては、例えばNC-7000、NC-7300 (何れも日本化薬 (株) 製)、EXA-4750 (大日本インキ化学工業 (株) 製) 等が挙げられる。脂環式エポキシ樹脂としては、例えばEHPE-3150 (ダイセル化学工業 (株) 製) 等が挙げられる。複素環式エポキシ樹脂としては、例えばTEPIC (日産化学工業 (株) 製) 等が挙げられる。

【0038】

硬化成分 (D) としてのオキサジン化合物としては例えば、B-m型ベンゾオキサジン、P-a型ベンゾオキサジン、B-a型ベンゾオキサジン (何れも四国化成工業 (株) 製) が挙げられる。

【0039】

本発明の感光性樹脂組成物は、本発明の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A)、架橋剤

(B)、光重合開始剤 (C) 及び任意成分の硬化成分 (D) を混合することにより得ることが出来る。本発明の感光性樹脂組成物に含まれる (A)、(B)、(C)、及び (D) 成分の量は、感光性樹脂組成物の不揮発分を 100 重量%とした場合、(A) 成分は通常 10~80 重量%、好ましくは 15~45 重量%、(B) 成分は通常 2~60 重量%、好ましくは 5~20 重量%、(C) 成分は通常 0.1~30 重量%、好ましくは 1~10 重量%であり、(D) 成分は通常 0~30 重量%で、(D) 成分をも必須として含む場合は 5~20 重量%が好ましい。

【0040】

さらに必要に応じて各種の添加剤、例えば、メラミン等の熱硬化触媒；タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、チタン酸バリウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、シリカ、クレー等の充填剤、アエロジル等のチキソトロピー付与剤；フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、酸化チタン、顔料等の着色剤、シリコン、フッ素系のレベリング剤や消泡剤；ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル等の重合禁止剤等を組成物の諸性能を高める目的で添加することが出来る。

【0041】

なお、前述の硬化成分を使用する場合は、予め前記、樹脂組成物に混合してもよいが、プリント配線板への塗布前に混合して用いることもできる。すなわち、前記、(A) 成分を主体とし、これにエポキシ硬化促進剤等を配合した主剤溶液と、硬化成分を主体とした硬化成分溶液の二液型に配合し、使用に際してこれらを混合して用いる方法である。

【0042】

本発明の感光性樹脂組成物は、樹脂組成物が支持フィルムと保護フィルムでサンドイッチされた構造からなるドライフィルム型のソルダーマスクとしても用いることもできる。

【0043】

本発明の感光性樹脂組成物（液状又はフィルム状）は、電子部品の層間の絶縁材、光部品間を接続する光導波路やプリント基板用のソルダーマスク、カバーレイ等のレジスト材料として有用であり、又、カラーフィルター、印刷インキ、封止剤、塗料、コーティング剤、接着剤等としても使用できる。

【0044】

本発明の感光性樹脂組成物の硬化物とは、紫外線等のエネルギー線照射により本発明の感光性樹脂組成物を硬化させたものであり、硬化は紫外線等のエネルギー線照射による常法によって行うことができる。例えば紫外線を照射する場合、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノン灯、紫外線発光レーザー（エキシマーレーザー等）等の紫外線発生装置を用いればよい。

【0045】

本発明の硬化物の層を有する基材とは、感光性樹脂組成物を紫外線等のエネルギー線照射により硬化させた層状の硬化物を有する基材であり、例えばレジスト膜、ビルドアップ工法用の層間絶縁材や光導波路としてプリント基板、光電子基板や光基板のような電気・電子・光部品が挙げられる。これらの基材を有する本発明の物品としては、例えば、コンピュータ、家電製品、携帯機器等が挙げられる。この硬化物層の膜厚は 0.5~160 μm 程度で、1~100 μm 程度が好ましい。

【0046】

本発明の感光性樹脂組成物を使用したプリント配線板は、例えば次のようにして得ることができる。即ち、液状の樹脂組成物を使用する場合、プリント配線用基板に、スクリーン印刷法、スプレー法、ロールコート法、静電塗装法、カーテンコート法、バーコート法等の方法により 5~160 μm 、好ましくは 10~100 μm の膜厚で本発明の組成物を塗布し、塗膜を通常 50~110℃、好ましくは 60~100℃ の温度で 10~90 分、好ましくは 30~60 分乾燥させることにより、塗膜が形成できる。その後、ネガフィルム等の露光パターンを形成したフォトマスクを通して塗膜に直接又は間接に紫外線等の高エネルギー線を通常 10~2000 mJ/cm^2 、好ましくは 300~1000 mJ/cm^2 の強さで照射し、未露光部分を後述する現像液を用いて、例えばスプレー、揺動浸漬、

ブラッシング、スクラッピング等により現像する。その後、必要に応じてさらに紫外線を照射し、次いで通常 100~400℃、好ましくは 140~300℃の温度で 0.5~5 時間、好ましくは 0.8~3 時間加熱処理をすることにより、フレキシブル性に優れると共に透明性、密着性、鉛筆硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性、耐金メッキ性等の諸特性を満足する永久保護膜を有するプリント配線板が得られる。

【0047】

上記、現像に使用されるアルカリ水溶液としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム等の無機アルカリ水溶液や、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキシド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキシド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アルカリ水溶液が挙げられる。

【実施例】

【0048】

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものでない。

【0049】

実施例 1

攪拌装置、還流管をつけた 3 L フラスコ中に、分子中に少なくとも 2 個のグリシジル基を有する化合物 (e) として、エピコート 828 (商品名: ジャパンエポキシレジン製ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 エポキシ当量: 186 g/当量 (構造式から計算した理論値)) を 372 g (1 当量)、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (f) として、アクリル酸 (分子量 72.06) を 144.1 g (2 当量)、熱重合禁止剤として、2,6-ジ第三ブチル-p-クレゾールを 1.55 g 及び反応触媒として、トリフェニルホスフィン を 1.55 g 仕込み、100℃の温度で 22 時間反応させ不飽和基含有ポリオール化合物 (c) (1 当量) を得た。次いでこの樹脂に溶剤として、γ-ブチロラクトンを 1,146 g、4 塩基酸 2 無水物 (d) として、無水ピロメリット酸 (日本触媒製 分子量 218.12) を 436.2 g (2 当量) を加え、100℃の温度で 10 時間反応させ、末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂 (a) (1 当量) を得た。

次に冷却を行い、反応液の温度が 10℃になったところで、分子中に 2 個のアミノ基を有する化合物 (b) として、3,4'-ジアミノジフェニルエーテルを 193.5 g (1.05 当量) を加え、反応温度が 15℃を超えないように 24 時間反応させ、約 50 重量% の本発明の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A) を含む樹脂溶液を得た (この樹脂溶液を A-1 とする)。このときのエチレン性不飽和基当量は、570 g/当量であり、カルボキシル基当量は、310 g/当量であった。

【0050】

実施例 2

攪拌装置、還流管をつけた 3 L フラスコ中に、反応溶剤として、γ-ブチロラクトンを 229.8 g、分子中に少なくとも 2 個のグリシジル基を有する化合物 (e) として、YX4000 (商品名: ジャパンエポキシレジン製ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、エポキシ当量: 196.0 g/当量 (構造式から計算した理論値)) を 392 g (1 当量)、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (f) として、アクリル酸 (分子量 72.06) を 144.1 g (2 当量)、熱重合禁止剤として、2,6-ジ第三ブチル-p-クレゾールを 1.55 g 及び反応触媒として、トリフェニルホスフィンを 2.30 g 仕込み、100℃の温度で 22 時間反応させ不飽和基含有ポリオール化合物 (c) (1 当量) を得た。次いでこの樹脂に溶剤として、γ-ブチロラクトンを 936 g、4 塩基酸 2 無水物 (d) として、無水ピロメリット酸 (日本触媒製 分子量 218.12) を 436.2 g (2 当量) を加え、100℃の温度で 10 時間反応させ、末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂 (a) (1 当量) を得た。

次に冷却を行い、反応液の温度が10℃になったところで、分子中に2個のアミノ基を有する化合物(b)として、3,4'-ジアミノジフェニルエーテルを193.5g(1.05当量)を加え、反応温度が15℃を超えないように24時間反応させ、約50重量%の本発明の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)を含む樹脂溶液を得た(この樹脂溶液をA-2とする)。このときのエチレン性不飽和基当量は、580g/当量であり、カルボキシル基当量は、380g/当量であった。

【0051】

実施例3

攪拌装置、還流管をつけた3Lフラスコ中に、反応溶剤として、 γ -ブチロラクトンを254.8g、分子中に少なくとも2個のグリシジル基を有する化合物(e)として、RE-203(商品名:日本化薬製ビスフェノールS型エポキシ樹脂、エポキシ当量:225.3g/当量(構造式から計算した理論値))を450.5g(1当量)、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(f)として、アクリル酸(分子量72.06)を144.1g(2当量)、熱重合禁止剤として、2,6-ジ第三ブチル-p-クレゾールを1.55g及び反応触媒として、トリフェニルホスフィン(分子量218.12)を436.2g(2当量)を加え、100℃の温度で10時間反応させ、末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂(a)(1当量)を得た。

次に冷却を行い、反応液の温度が10℃になったところで、分子中に2個のアミノ基を有する化合物(b)として、3,4'-ジアミノジフェニルエーテルを193.5g(1.05当量)を加え、反応温度が15℃を超えないように24時間反応させ、約50重量%の本発明の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)を含む樹脂溶液を得た(この樹脂溶液をA-3とする)。このときのエチレン性不飽和基当量は、610g/当量であり、カルボキシル基当量は、410g/当量であった。

【0052】

実施例4

攪拌装置、還流管をつけた3Lフラスコ中に、分子中に少なくとも2個のグリシジル基を有する化合物(e)として、エピコート828(商品名:ジャパンエポキシレジン製ビスフェノール-A型エポキシ樹脂 エポキシ当量:186g/当量(構造式から計算した理論値))を372g(1当量)、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(f)として、アクリル酸(分子量72.06)を144.1g(2当量)、熱重合禁止剤として、2,6-ジ第三ブチル-p-クレゾールを1.55g及び反応触媒として、トリフェニルホスフィン(分子量218.12)を1.55g仕込み、100℃の温度で22時間反応させ不飽和基含有ポリオール化合物(c)(1当量)を得た。次いでこの樹脂に溶剤として、 γ -ブチロラクトンを1354g、4塩基酸2無水物(d)として、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物(分子量322.2)を644.4g(2当量)を加え、100℃の温度で10時間反応させ、末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂(a)(1当量)を得た。

次に冷却を行い、反応液の温度が10℃になったところで、分子中に2個のアミノ基を有する化合物(b)として、3,4'-ジアミノジフェニルエーテルを193.5g(1.05当量)を加え、反応温度が15℃を超えないように24時間反応させ、約50重量%の本発明の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)を含む樹脂溶液を得た(この樹脂溶液をA-4とする)。このときのエチレン性不飽和基当量は、680g/当量であり、カルボキシル基当量は、440g/当量であった。

【0053】

実施例5

攪拌装置、還流管をつけた3Lフラスコ中に、分子中に少なくとも2個のグリシジル基を有する化合物(e)として、エピコート828(商品名:ジャパンエポキシレジン製ビ

スフェノール-A型エポキシ樹脂 エポキシ当量: 186 g/当量 (構造式から計算した理論値) を 372 g (1当量)、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (f) として、アクリル酸 (分子量 72.06) を 144.1 g (2当量)、熱重合禁止剤として、2,6-ジ第三ブチル-p-クレゾールを 1.55 g 及び反応触媒として、トリフェニルホスフィン を 1.55 g 仕込み、100℃の温度で22時間反応させて、不飽和基含有ポリオール化合物 (c) (1当量) を得た。次いでこの樹脂に溶剤として、γ-ブチロラクトンを 1160.5 g、4塩基酸2無水物 (d) として、無水ピロメリット酸 (日本触媒製 分子量 218.12) を 436.2 g (2当量) を加え、100℃の温度で10時間反応させ、末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂 (a) (1当量) を得た。

次に冷却を行い、反応液の温度が10℃になったところで、分子中に2個のアミノ基を有する化合物 (b) として、4,4'-ジアミノジフェニルメタンを 208.2 g (1.05当量) を加え、反応温度が15℃を超えないように24時間反応させ、約50重量%の本発明の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A) を含む樹脂溶液を得た (この樹脂溶液を A-5 とする)。このときのエチレン性不飽和基当量は、580 g/当量であり、カルボキシ基当量は、380 g/当量であった。

【0054】

実施例 6~10

前記実施例 1、実施例 2、実施例 3、実施例 4 及び実施例 5 で得られた樹脂溶液 (A-1)、(A-2)、(A-3)、(A-4)、及び (A-5) を表 1 に示す配合割合で混合、必要に応じて3本ロールミルで混練し、本発明の感光性樹脂組成物を得た。これをバーコート法により、15~25 μm の厚さになるように銅回路プリント基板に塗布し、塗膜を80℃の熱風乾燥器で60分乾燥させた。得られた塗膜について、後述のとおり、タック性を確認した。次いで、パターンの描画されたマスクフィルムを密着させ、紫外線露光装置 (USHIO 製: 500W マルチライト) を用いて、紫外線を照射した。次に現像液として、2重量%炭酸ナトリウム水溶液 (温度30℃) を用いて60秒間スプレー (スプレー圧: 0.2 MPa) 現像を行った。水洗後、150℃の熱風乾燥器で40分間熱処理を行い本発明の硬化物を得た。得られた硬化膜について、後述のとおり、光感度、表面光沢、密着性、鉛筆硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐金メッキ性の試験を行なった。更に、得られた硬化物を150℃から350℃まで2時間かけて昇温した後、350℃で2時間熱処理を行い、後述のとおり、基板反り、屈曲性、耐熱性の試験を行った。それらの結果を表 2 に示す。なお、試験方法及び評価方法は次のとおりである。

【0055】

(タック性) プリント基板に塗布し、乾燥後室温に冷却した塗膜に脱脂綿をこすりつけ、塗膜のタック性を評価した。

○・・・脱脂綿は張り付かない。

×・・・脱脂綿の糸くずが、膜に張り付く。

【0056】

(光感度) 乾燥後の塗膜に紫外線を照射した後、現像し、硬化物が得られるか確認した。下記の基準を使用した。

○・・・照射量 500 mJ/cm² 以下でも硬化した場合

×・・・照射量 500 mJ/cm² 以上でないと硬化しない場合

【0057】

(表面光沢) 乾燥後の塗膜に、500 mJ/cm² の紫外線を照射した後、上述の方法で硬化膜を得た。得られた硬化膜をエタノールに60秒間浸漬させ、乾燥後の硬化膜を観察する。下記の基準を使用した。

○・・・曇りが全く見られない

△・・・若干曇りが見られる

×・・・曇りが見られ、光沢無し

【0058】

(密着性) 乾燥後の塗膜に、 $500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射した後、上述の方法で硬化膜を得た。得られた硬化膜を J I S K 5400 に準じて、試験片に 1 mm のごばん目を 100 個作りセロテープ (登録商標) によりピーリング試験を行った。ごばん目の剥離状態を観察し、次の基準で評価した。

○・・・剥れのないもの

×・・・剥離するもの

【0059】

(鉛筆硬度) 乾燥後の塗膜に、 $500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射した後、上述の方法で硬化膜を得た。得られた硬化膜を J I S K 5400 に準じて評価を行った。

【0060】

(耐溶剤性) 乾燥後の塗膜に、 $500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射した後、上述の方法で硬化膜を得た。得られた硬化膜をイソプロピルアルコールに室温で 30 分間浸漬する。外観に異常がないか確認した。

○・・・曇りが全く見られない

×・・・若干の曇りが見られる

【0061】

(耐酸性) 乾燥後の塗膜に、 $500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射した後、上述の方法で硬化膜を得た。得られた硬化膜を 10 重量%塩酸水溶液に室温で 30 分間浸漬する。外観に異常がないか確認した後、セロテープ (登録商標) によるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

○・・・膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの

×・・・膜にフクレや剥離があるもの

【0062】

(耐金メッキ性) 乾燥後の塗膜に、 $500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射した後、上述の方法で硬化膜を得た。得られた硬化膜の試験基板を、 30°C の酸性脱脂液 (日本マクダーミット製、Metex L-5B の 20 vol % 水溶液) に 3 分間浸漬した後、水洗し、次いで、14.4 wt % 過硫酸アンモン水溶液に室温で 3 分間浸漬した後、水洗し、更に 10 vol % 硫酸水溶液に室温で試験基板を 1 分間浸漬した後水洗した。次に、この基板を 30°C の触媒液 (メルテックス製、メタルプレートアクチベーター 350 の 10 vol % 水溶液) に 7 分間浸漬し、水洗し、 85°C のニッケルメッキ液 (メルテックス製、メタルプレート Ni-865M の 20 vol % 水溶液、pH 4.6) に 20 分間浸漬し、ニッケルメッキを行った後、10 vol % 硫酸水溶液に室温で 1 分間浸漬し、水洗した。次いで、試験基板を 95°C の金メッキ液 (メルテックス製、オウロレクトロレス UP15 vol % とシアン化金カリウム 3 vol % の水溶液、pH 6) に 10 分間浸漬し、無電解金メッキを行った後、水洗し、更に 60°C の温水で 3 分間浸漬し、水洗し、乾燥した。得られた無電解金メッキ評価基板にセロハン粘着テープを付着し、剥離したときの状態を観察した。

○：全く異常が無いもの。

×：若干剥がれが観られたもの。

【0063】

(基板反り) 下記の基準を使用した。

○・・・基板に反りは見られない

△・・・ごくわずか基板が反っている

×・・・基板の反りが見られる

【0064】

(屈曲性) 硬化膜を 180° に折り曲げ観察する。下記の基準を使用した。

○・・・膜面に割れは見られない

×・・・膜面が割れる

【0065】

(耐熱性) 硬化膜にロジン系ブラックスを塗布し 260°C の半田槽に 5 秒間浸漬した。こ

れを1サイクルとし、3サイクル繰り返した。室温まで放冷した後、セロテープ（登録商標）によるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

○・・・膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの

×・・・膜にフクレや剥離のあるもの

【0066】

表1

	実施例				
	6	7	8	9	10
不飽和基含有					
ポリアミド酸樹脂 (A)					
A-1	38.15				
A-2		38.15			
A-3			38.15		
A-4				38.15	
A-5					38.15
架橋剤 (B)					
DPHA (*1)	5.16	5.16	5.16	5.16	5.16
TMP TA (*2)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
光重合開始剤 (C)					
Irg 907 (*3)	3.58	3.58	3.58	3.58	3.58
DET X-S (*4)	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
硬化成分 (D)					
YX4000 (*5)	3.58	3.58	3.58	3.58	3.58
TEPIC (*6)	7.16	7.16	7.16	7.16	7.16
添加剤					
メラミン	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07
シリカ	7.88	7.88	7.88	7.88	7.88
硫酸バリウム	17.53	17.53	17.53	17.53	17.53
顔料	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47
BYK-354 (*7)	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72
KS-66 (*8)	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72
濃度調整用溶媒					
PGMEA (*9)	11.62	11.62	11.62	11.62	11.62

【0067】

注

*1 ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（日本化薬製）

*2 トリメチロールプロパントリアクリレート（日本化薬製）

*3 2-メチルー1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オン（チバスペシャリティーケミカルズ製）

*4 2,4-ジエチルチオキサントン（日本化薬製）

*5 ビキシレノール型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン製）

*6 複素環式エポキシ樹脂（日産化学工業製）

*7 レベリング剤（ビッケミー製）

*8 消泡剤（信越化学製）

*9 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【0068】

表2

評価項目	実施例				
	6	7	8	9	10
タック性	○	○	○	○	○
光感度	○	○	○	○	○
表面光沢	○	△	○	△	○
密着性	○	○	○	○	○
鉛筆硬度	5 H	7 H	6 H	5 H	5 H
耐溶剤	○	○	○	○	○
耐酸性	○	○	○	○	○
耐金メッキ性	○	○	○	○	○
基板反り	○	○	○	○	○
屈曲性	○	○	○	○	○
耐熱性	○	○	○	○	○

【0069】

表2の結果から明らかなように、本発明の感光性樹脂組成物は、タック性もなく高感度であり、その硬化膜もフレキシブル性に優れると共に半田耐熱性、耐薬品性、耐金メッキ性等にも優れているので、特にプリント基板用感光性樹脂組成物として適している。

【産業上の利用可能性】

【0070】

本発明の感光性樹脂組成物は、紫外線により露光硬化することによる塗膜の形成において、光感度に優れ、得られた硬化物は、フレキシブル性に優れると共に密着性、鉛筆硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性、耐金メッキ性等も十分に満足するものであり、光硬化型塗料、光硬化型接着剤等に好適に使用でき、特にプリント基板用感光性樹脂組成物に適している。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】光感度に優れ、得られた硬化物は、フレキシブル性に優れると共に密着性、鉛筆硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性、耐金メッキ性等にも優れた感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂（a）と分子中に2個のアミノ基を有する化合物（b）とを反応させて得られる、不飽和基含有ポリアミド酸樹脂（A）、架橋剤（B）及び光重合開始剤（C）を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 4 2 4 9 5 0
受付番号	5 0 3 0 2 1 0 8 1 4 5
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 5 年 1 2 月 2 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年12月22日

【書類名】 手続補正書
【整理番号】 NKS2649
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2003-424950
【補正をする者】
【識別番号】 000004086
【氏名又は名称】 日本化薬株式会社
【代表者】 島田 紘一郎
【電話番号】 03-3237-5234
【手続補正1】
【補正対象書類名】 特許願
【補正対象項目名】 発明者
【補正方法】 変更
【補正の内容】
【発明者】
【住所又は居所】 東京都北区志茂 3 - 2 6 - 8
【氏名】 網島 千華
【発明者】
【住所又は居所】 東京都北区志茂 3 - 3 3 - 5 プラザ赤羽 1 0 1 号
【氏名】 田中 竜太郎
【発明者】
【住所又は居所】 東京都北区志茂 4 - 3 1 - 1 1
【氏名】 亀谷 英照
【発明者】
【住所又は居所】 東京都板橋区赤塚 3 - 3 1 - 9
【氏名】 小柳 敬夫
【その他】 網島千華と記載するところ文書変換ミスの為網島千草と記載した為

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 4 2 4 9 5 0
受付番号	5 0 3 0 2 1 1 5 0 8 0
書類名	手続補正書
担当官	北原 良子 2 4 1 3
作成日	平成 1 6 年 1 月 1 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年12月24日

特願 2 0 0 3 - 4 2 4 9 5 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 0 8 6]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区富士見 1 丁目 1 1 番 2 号

氏 名 日本化薬株式会社